

PCT/KR99/00797

RO/KR 24. 01. 2000.

FR 99/797

09/807772

대한민국 특허청
KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

REC'D 14 FEB 2000

WIPO PCT

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 1998년 특허출원 제57030호
Application Number

출원년월일 : 1998년 12월 22일
Date of Application

출원인 : 주식회사 파인셀
Applicant(s)

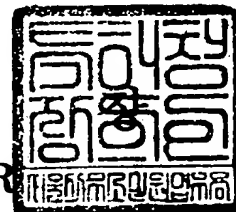


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999년 12월 22일

특허청

COMMISSIONER



특허출원서

【출원번호】 98-057030

【출원일자】 1998/12/22

【발명의 국문명칭】 흡수제를 이용한 고분자 전해질 및 그의 제조방법

【발명의 영문명칭】 POLYMER ELECTROLYTES USING ABSORBENT AND METHODS FOR PREPARING THEM

【출원인】

【국문명칭】 주식회사 파인셀

【영문명칭】 FINECELL Co., Ltd.

【대표자】 이 병 길

【출원인구분】 국내상법상법인

【우편번호】 463-070

【주소】 경기도 성남시 분당구 야탑동 150 아파트형 공장 가동 407호

【국적】 KR

【출원인】

【국문성명】 장동훈

【영문성명】 JANG, Dong Hun

【주민등록번호】 680201-1459911

【출원인구분】 국내자연인

【우편번호】 132-033

【주소】 서울특별시 도봉구 쌍문동 388-33 한양아파트 8동 403호

【국적】 KR

【출원인】

【국문성명】 김사흠

【영문성명】 KIM, Sa Heum

【주민등록번호】 690304-1041516

【출원인구분】 국내자연인

【우편번호】 435-050

【주소】 경기도 군포시 금정동 880 한성목화아파트 138동 1202호

【국적】 KR

【출원인】

【국문성명】 김한준

【영문성명】 KIM, Han Jun

【주민등록번호】 720522-1042311

【출원인구분】 국내자연인

【우편번호】 122-012

【주소】 서울특별시 은평구 응암2동 231-25

【국적】 KR

【대리인】

【성명】 손창규

【대리인코드】 G094

【전화번호】 02-753-2151

【우편번호】 100-770

【주소】 서울특별시 중구 남대문로2가 118번지 해운센터빌딩 본관 17층

【대리인】

【성명】 백덕열

【대리인코드】 F165

【전화번호】 02-753-2151

【우편번호】 100-770

【주소】 서울특별시 중구 남대문로2가 118번지 해운센터빌딩 본관 17층

【대리인】

【성명】 이태희

【대리인코드】 H130

【전화번호】 02-753-2151

【우편번호】 100-770

【주소】 서울특별시 중구 남대문로2가 118번지 해운센터빌딩 본관 17층

【발명자】

【국문성명】 오승모

【영문성명】 OH, Seung Mo

【주민등록번호】 540125-1149311

【우편번호】 431-085

【주소】 경기도 안양시 동안구 범계 5동 목련두산아파트 603-201

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 장동훈

【영문성명】 JANG, Dong Hun

【주민등록번호】 680201-1459911

【우편번호】 132-033

【주소】 서울특별시 도봉구 쌍문동 388-33 한양아파트 8동 403호

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 김사흠

【영문성명】 KIM, Sa Heum

【주민등록번호】 690304-1041516

【우편번호】 435-050

【주소】 경기도 군포시 금정동 880 한성목화아파트 138동 1202호

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 김한준

【영문성명】 KIM, Han Jun

【주민등록번호】 720522-1042311

【우편번호】 122-012

【주소】 서울특별시 은평구 응암2동 231-25

【국적】 KR

【시】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인

손창규 (인)

대리인

백덕열 (인)

대리인

이태희 (인)

【수신처】 특허청장 귀하

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 1 면 1,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 30,000 원

【첨부서류】 1. 요약서, 명세서(및 도면) 각 1통

2. 출원서 부분, 요약서, 명세서(및 도면)을 포함하는 FD부분 1통

3. 위임장 4통

【요약서】

【요약】

본 발명은 흡수제를 고분자 막 내에 도입함으로써 액체성분과 리튬염이 흡입될 수 있는 공간을 제공하여 리튬이온에 대해 전도성을 갖는 고분자 전해질, 그것의 제조 방법 및 그러한 고분자 전해질을 사용한 리튬 이차전지에 관한 것이다. 상기 흡수제는 입자 크기가 $40\mu\text{m}$ 이하인 고분자나 무기물을 사용하고, 고분자 결합체는 액체 전해질에 대해 용해도가 적은 것을 사용한다. 상기 고분자 전해질은 상온에서 약 10^{-4} S/cm 이상의 이온 전도도를 가질 뿐만 아니라, 수분에 의해 분해되는 액체 전해질을 전극과 함께 라미네이션 또는 프레스 등으로 조립한 후 전지 포장 직전에 첨가하기 때문에 고분자 막을 제조하는 과정에서는 습도와 온도에 영향을 받지 않으며, 기계적 강도가 우수하고 리튬 금속에 대해 반응성이 적으므로, 리튬 이차전지의 전해질로 사용하기에 적합하다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

흡수제를 이용한 고분자 전해질 및 그의 제조방법

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 고분자 전해질을 사용한 전지의 단면 모식도이고,

도 2는 본 발명의 고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 측정하기 위하여 선형전위 주사법에 따른 실험 결과를 도시한 도면이다.

도면의 주요 부호에 대한 설명

- | | |
|------------|------------|
| 1: 고분자 전해질 | 11: 흡수제 분말 |
| 2: 양극 | 22: 양극 집전체 |
| 3: 음극 | 33: 음극 집전체 |

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 전지(Electrolytic cell), 특히 이차전지에 사용될 수 있는 고분자 막(Polymer film)에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 상기 고분자 막에 액체성분과 리튬염(둘을 합쳐서 이하 "액체 전해질"이라 칭함)을 도입하면 이차전지의 충방전 과정에서 양극과 음극사이를 움직이는 이온의 이동경로를 제공할 수 있다.

전지는 양극과 음극 그리고 전해질이라는 세 가지 기본적인 구성요소를 가지고 있으며, 상기한 음극의 재료로는 리튬 금속이나 리튬 이온이 충전삽입

(intercalation)될 수 있는 화합물일 경우가 많고, 바람직하게는 탄소재료나 고분자 재료를 사용할 수 있다. 양극의 재료로는 리튬이온의 층간삽입이 가능한 재료가 대부분이며, 바람직하게는 리튬코발트산화물(Li_xCoO_2), 리튬니켈산화물(Li_xNiO_2), 리튬니켈코발트산화물($\text{Li}_x(\text{CoNi})\text{O}_2$), 스피넬형 리튬망간산화물($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$), 이산화망간(MnO_2) 등과 같은 산화물 또는 고분자 재료를 사용할 수 있다. 상기한 고분자 막에 액체 전해질을 도입하면 이온 전도성 매트릭스(matrix)를 구성할 수 있다.

고분자 전해질을 사용하는 전지는 액체 전해질을 사용하는 전지에 비해 누액의 위험이 적고 전기화학적 안정성이 뛰어나므로, 다양한 형태의 조립이 가능하며, 제조 공정의 자동화가 용이하다는 등의 장점을 가진다. 따라서 폴리옥시에틸렌(polyoxyethylene)과 같이 고분자가 금속이온과 전기적 상호작용이 가능한 극성 이종 원소를 포함하는 경우 금속이온 전도성을 가질 수 있다는 사실이 발견된 이래로 이온 전도성 고분자, 즉 고분자 전해질에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔다.

그러나, 폴리옥시에틸렌의 순수 고분자(pure polymer)만으로는 이온전도도가 상온에서 10^{-8} S/cm 정도로 매우 낮기 때문에, 전지에 적용 가능한 10^{-3} S/cm 수준의 전도도를 보이기 위해서는 100 °C 정도의 온도에 도달해야 한다는 문제점을 안고 있으므로, 고분자 전해질 연구의 주된 흐름은 전도도를 개선시키고자 하는 것이었다.

고분자 전해질에서의 이온의 전도는 고분자 사슬의 움직임으로 필요로 한다는 사실이 밝혀짐에 따라, 이온의 전도도를 향상시키고자 하는 시도는 고분자 사슬의 유연성을 증가시키는 방향으로 진행되어 왔으며, 블론스키(Blonsky) 등은 포스파젠(phosphazene) 결합을 고분자의 주쇄에 도입하여 10^{-5} S/cm의 향상된 전도도를 갖는

전해질을 제작한 바 있으나(*J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6854 (1984)), 상기 전해질은 전도도와 기계적 강도면에서 미흡하였다.

이밖에도 고분자의 결정성을 낮추기 위하여 고분자의 구조를 변형시키거나 무기물질을 첨가하는 등 다양한 시도가 이루어져 왔지만, 고분자와 금속염만으로 이루어진 (액체 전해질을 포함하지 않는) 순수 고분자 전해질은 충분한 전도도를 보이지 못하고 있는 실정이다.

이에 반해, 미국특허 제 5,219,679 호의 겔 형태(gel-type)의 전해질은 고분자 골격 내에 액체 전해질이 함유되어 있는 것으로서, 기계적인 물성면에서 고분자의 특성을 보이면서도 액체 전해질에 가까운 전도도를 가져 전지로의 실용 가능성을 제시하고 있다. 즉, 액체 전해질을 첨가하는 활성화(Activation) 과정이 별도로 있는 것이 아니고, 고분자 전해질을 제조하는 과정에 이미 액체 전해질의 일정부분이 함유되어 있는 상태이다(고분자 용액과 액체 전해질의 혼합물을 캐스팅한다). 그러나, 상기 미국특허 제 5,219,679 호의 전해질은 리튬 금속에 대해 반응성이 있는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)과 같은 고분자를 포함하고 있어서, 전지의 저장 및 사용기간 동안 전해질과 리튬 전극 사이에 반응 생성물이 축적되고, 그 결과 계면 저항이 지속적으로 증가하게 된다는 문제점을 가지고 있다.

한편, 스크로사티(Scrosati) 등은 리튬 금속과의 반응성이 적은 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethylmethacrylate)를 사용하여 겔 형태의 고분자 전해질을 제조하였다(*Electrochim. Acta*, 140, 991 (1995)). 고분자 성분으로서 폴리메틸메타아크릴레이트를 사용하는 이 전해질은 리튬 표면과의 반응성이 적어서, 보관 중 전극

표면에서의 저항증가 현상이 미미하다는 장점을 가지나 기계적 강도면에서 취약성을 보여 필름을 형성할 정도의 강도를 얻기 위해서는 고분자의 함량을 증가시켜야 하고, 이 과정에서 전도도가 10^{-4} S/cm 혹은 그 이하로 떨어지게 된다는 문제점을 가지고 있다. 또한, 젤 형태의 전해질은 액체성분을 다량 함유하고 있어서 전해질의 표면에서 일어나는 액체성분의 기화를 피할 수 없으므로, 저장 기간동안 액체성분의 손실로 인한 조성의 변화 및 그에 따른 전도도의 감소가 우려될 뿐만 아니라, 액체 전해질에 포함된 리튬염이 공기중의 수분과 반응하여 분해되기 때문에 수분을 극도로 제거한 제습분위기가 필요하다는 단점이 있다.

미국특허 제 5,296,318호, 미국특허 제 5,418,091호 등에는 상기한 문제점들을 보완하고자 혼성(Hybrid) 고분자 전해질 시스템을 제공하고 있다. 혼성 고분자 전해질은 젤 타입 고분자 전해질이 갖는 장점(액체 전해질을 다량 함유하여 리튬이온의 전도가 액상을 통해 진행되므로 액체 전해질과 유사한 전도도를 갖는 것)을 그대로 살리면서 수분의 영향을 민감히 받는 액체 전해질을 전지의 포장 직전에 첨가함으로써 전해질 제조 공정에서 수분의 영향을 최소화 할 수 있었다. 그러나 고분자 막을 제조한 후에 액체 전해질을 첨가하기 때문에 고분자 막 내에는 액체 성분을 흡입할 수 있는 자리(site)나 액체 성분이 고분자 막 내로 침투할 수 있는 원동력(driving force)이 필요하다. 이를 위해 고분자 막을 제조하는 단계에서 가소제로 디부틸프탈레이트(dibutyl phthalate)를 첨가하고 전지 조립이 끝난 후 알코올이나 에테르 같은 유기용매로 가소제를 추출하여 액체 성분이 흡입될 수 있는 자리를 만들었다. 그러나 디부틸프탈레이트를 추출하는 과정이 화학적인 방법을 이용하기

때문에, 재연성이 적고 전지 수율이 저하되며 대량생산을 위한 자동화가 어렵다는 치명적인 단점을 가지게 되었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

따라서, 본 발명은 액체 전해질을 흡수할 수 있는 흡수제(adsorbent)를 고분자 매트릭스 내에 첨가하여 고분자 막을 합성하고, 액체 전해질은 전지 조립이 끝난 후 활성화(activation) 과정에서 도입하여, 상기 종래 기술의 문제점을 해결하고자 하는 것이다.

본 명세서에서 고분자 막이란 건조상태이고 액체 전해질을 포함하고 있지 않은 상태의 고분자 막을 의미하며, 고분자 전해질이란 상기 고분자 막에 액체 전해질을 포함시켜 이온 전도성을 갖도록 한 것을 의미한다.

상기 전지 조립의 과정은 고분자 전해질을 사이에 두고 별도로 제작된 양극 및 음극과 함께 라미네이션(Lamination), 프레스싱(Pressing) 등의 방법으로 접합시키는 것을 말한다. 상기한 방법으로 고분자 막을 제조하면, 액체 전해질을 전지 조립이 후에 첨가하게 되므로 공정에서 제습조건의 제약을 최소화할 수 있다. 또한, 액체 전해질을 흡수할 수 있는 자리가 이미 고분자 막을 제조하는 단계에서 만들어지며 가소제 등의 추출 과정이 필요없기 때문에 공정을 단순화 할 수 있어 제조단가를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 자동화가 용이하고 수율을 높일 수 있는 장점이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

본 발명의 고분자 전해질은 액체 전해질을 흡수할 수 있는 흡수제와 고분자 결합제 및 이온 전도성 액체 전해질을 포함한다.

더욱 상세하게는, 본 발명의 고분자 전해질은 흡수제를 고분자 결합체에 도입하여 고분자 막을 제조한 후 액체 전해질을 주입하여 리튬 이온 전도도가 상온에서 10^{-4} S/cm 이상이 된다.

액체를 흡수할 수 있는 흡수제는 여러 가지가 알려져 있는데, 그 중 대표적으로 물을 흡수하는 것과 오일(기름)을 흡수할 수 있는 것으로 나눌 수 있다. 물에 대한 흡수력이 뛰어난 것은 일회용 기저귀나 생리대 등에 주로 이용되며, 오일 흡수제는 주로 바다나 공장 등에 유출되는 석유를 제거하거나, 실험실 등에서 유기 용매를 제거하기 위해 사용된다. 상기 목적을 위한 흡수제는 다공성의 고분자나 무기물들이 주로 이용되고 있다. 상기 다공성 고분자는 측쇄에 벌키(bulky)한 관능기가 도입된 그물형 고분자나 제조공정의 변수를 조절하여 다공성이 도입된 폴리프로필렌(polypropylene) 또는 폴리에틸렌(polyethylene) 등이 있으며, 천연고분자인 펄프(pulp), 셀룰로오스(cellulose)와 코르크(cork) 등도 사용할 수 있다.

본 발명의 흡수제로서는 액체 전해질의 흡수성을 향상시키는 분말 형태의 어떠한 재료도 사용할 수 있으나, 바람직하게는 고분자 입자, 광물입자, 메조포러스 분자체(mesoporous molecular sieve), 상용화된 흡수제 입자가 사용될 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리에틸렌 입자, 폴리프로필렌 입자, 폴리스틸렌 입자, 폴리우레탄 입자, 펄프, 셀룰로오스 입자, 코르크 입자, 목질분 등의 합성/천연 고분자 입자; 점토(Clay), 파라고나이트(Paragonite), 몬트모리로나이트(Montmorillonite), 운모(Mica) 등과 같이 필로실리케이트(Phyllosilicates) 구조를 갖는 광물 입자; 제올라이트(Zeolite), 다공성 실리카(Silica), 다공성 알루미나(Alumina) 등의 합성 산

화물 입자; 및 실리카 등의 산화물/고분자 재질로 2 내지 30 nm의 기공 직경을 갖는 MCM-41(Mobil 사)과 MCM-48(Mobil 사) 등과 같은 메조포러스 분자체; 또는 Absorbent W Product(Absorption Corp.), Oclansorb(Hi Point Industries), PP Spillover spill control(Aldrich 사), Leak-Sorb spill absorbent(Aldrich 사) 등 상용화된 흡수제로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

흡수제의 첨가량은 액체 전해질을 포함하지 않는 건조상태 고분자 막의 중량을 기준으로 30 내지 95 중량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 90 중량%이다. 첨가량이 95 중량% 이상이면, 형성된 고분자 막의 기계적 강도가 저하되고, 30 중량% 이하이면, 액체 전해질을 흡수하는 능력이 저하되는 문제가 발생한다. 흡수제는 형성되는 고분자 막의 기계적 강도와 균일성을 저하시키지 않기 위해서 입자크기가 40 μ m 이하인 것이 바람직하며, 특히 20 μ m 이하인 것이 더욱 바람직하다.

고분자 결합제로는 보통의 고분자들을 거의 모두 사용할 수 있는데, 그 중 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride), 비닐리덴플로라이드와 헥사플로로프로필렌(hexafluoropropylene)의 공중합체, 비닐리덴플로라이드와 무수말레이산(maleic anhydride)의 공중합체, 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리메타아크릴레이트(polymethacrylate), 셀룰로즈 트리아세테이트(cellulose triacetate), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리술폰(polysulfone), 폴리에테르(polyether), 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀(polyolefine), 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이소부틸렌(polyisobutylene), 폴

리부틸디엔(polybutyldiene), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리이미드(polyimide), 폴리비닐포르말(polyvinyl formal), 아크릴로니트릴부틸디엔 고무(acrylonitrilebutyldiene rubber), 에틸렌프로필렌디엔 단량체(ethylene-propylene-diene-monomer), 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트(tetra(ethylene glycol) diacrylate), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리카보네이트 및 실리콘 고분자(polysilicone)로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물 또는 이들의 공중합체가 바람직하다.

고분자 결합제를 용해시키는 용매인 고분자 결합제의 용매로는 N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran), 아세토니트릴(acetonitrile), 시클로헥산온(cyclohexanone), 클로로포름(chloroform), 디클로로메탄(dichloromethane), 헥사메틸포스포아마이드(hexamethylphosphoramide), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), 아세톤(acetone) 및 디옥센(dioxane)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 바람직하다.

흡수제를 포함하고 있는 고분자 막에 흡수시킬 액체 전해질은 유기용매에 리튬염을 용해시켜 제조한다. 본 명세서에서는 액체 전해질을 고분자 막에 흡수시키는 것을 활성화로 정의하고 있다.

상기 유기용매는 전해질의 극성을 높여 이온의 해리도를 향상시키며, 이온 주변의 국부적인 점도를 낮춤으로써 이온의 전도를 용이하게 하기 위하여, 극성이 크고 리

튴금속에 대한 반응성이 없는 것이 바람직하다. 그러한 유기용매의 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate), 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethylcarbonate), 감마-부티로락톤(γ -butyrolactone), 디메틸설펁시드(dimethylsulfoxide), 1,3-디옥센(1,3-dioxane), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran), 2-메틸테트라히드로푸란(2-methyltetrahydrofuran), 설펁란(sulforane), N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide), 디글림(diglyme), 트리글림(triglyme), 테트라글림(tetraglyme) 등이 있다. 특히, 유기용매는 고점도 용매와 저점도 용매로 구성되는 두 가지 이상의 혼합용액을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 리튬염은 격자에너지가 작아 해리도가 큰 것이 바람직하다. 그러한 리튬염의 예로는 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiSCN 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 있다. 리튬염의 농도는 0.5M 내지 2M이 바람직하다.

상기 액체 전해질은 액체 전해질을 포함한 전체 전해질 총량에 대해 30 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 85 중량%로 첨가된다.

이러한 본 발명의 고분자 전해질은 종래의 고분자 전해질에 비해 제조가 용이하고, 리튬이온의 전도가 액체상(liquid phase)을 통해 진행되기 때문에 이온 전도도가 높고, 액체 전해질을 흡수시키기 전까지 즉, 활성화시키기 전까지는 수분이나 온도 등의 영향을 받지 않는다는 특징이 있다.

본 발명은 또한 이러한 고분자 전해질을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 고분자 전해질은 흡수제와 고분자 결합제의 혼합, 혼합물의 용해, 캐스팅 및 건조, 활성화의 4 단계를 거쳐 제조되는 바, 혼합, 용해, 캐스팅까지의 단계를 거침으로써 건조한 고체 상태의 고분자 막을 얻을 수 있으며, 여기에 액체 전해질을 흡수시키는 활성화 단계를 거치게 된다.

즉, 흡수제와 고분자 결합제의 혼합물을 고분자 결합제의 용매에 용해시킨 후, 이를 막의 형태로 캐스팅한 뒤 건조하여, 10 내지 200 μ m의 두께를 갖는 고분자 막을 형성하고, 상기 건조한 상태의 고분자 막에 이온 전도성 액체 전해질을 흡수시켜 제조한다.

그러한 제조방법을 좀 더 상술하면 하기와 같다.

먼저 분말상의 흡수제(입자 크기 20 μ m 이하)와 고분자 결합제를 밀폐된 용기에서 건식혼합한다.

그러한 흡수제와 고분자 결합제를 고분자 결합제의 용매에 용해시킨다. 고분자 결합제의 용해를 원활히 하고 흡수제가 서로 뭉치는 것을 방지하기 위해 자석 교반기(magnetic stirrer)나 기계식 교반기(mechanical stirrer), 플레네토리 혼합기(planetary mixer) 등을 이용하여 교반한다. 이 과정에서 흡수제가 서로 뭉치는 것을 방지하고 혼합도중 기포가 생기는 것을 방지하기 위해 초음파 교반기를 이용할 수도 있다.

고분자 결합제가 완전히 용해되고 흡수제와 균일하게 혼합된 후 편평한 판, 예를 들면, 유리판이나 테프론 판에 붓고 일정한 두께가 되도록 조절한다. 이때 막의

두께는 10 내지 200 μm 로 조절하는 것이 바람직하다. 막의 두께가 10 μm 이하이면 기계적 강도가 떨어지며, 200 μm 이상이면 이온 전도성이 감소하므로 바람직하지 못하다.

생성된 막을 완전히 건조한 후 액체 전해질을 도입한다.

본 발명은 또한 상기 고분자 전해질을 전해질로 사용한 이차전지, 특히 리튬 이차전지에 관한 것이다.

즉, 본 발명의 리튬 이차전지는, 흡수제와 고분자 결합제의 혼합물을 고분자 결합제의 용매에 용해시킨 후, 이를 막의 형태로 캐스팅한 뒤 건조하여 10 내지 200 μm 의 두께를 갖는 고분자 막을 형성하고, 이와는 별도로 제조된 양극 및 음극과 함께 전지의 형태로 조립한 후에 액체 전해질을 흡수시켜 제조한다. 사용하기에 충분한 이온전도성을 가지는 고분자 전해질이 되기 위해서는 액체 전해질을 흡수시키는 활성화 단계를 반드시 거쳐야 한다. 활성화 단계를 거치면 전지로서 동작할 수 있는 상태가 된다. 활성화 단계를 거치지 않을 경우 상온 이온전도성이 매우 떨어지기 때문에 그 자체로서는 전해질로서 사용할 수 없다.

본 발명의 고분자 전해질을 사용한 이차전지의 단면 모식도를 도 1에 나타내었다. 상기의 과정으로 부터 얻어진 고분자 전해질(1)을 가운데에 두고, 양극(2)과 음극(3)을 접합시켜서 전지를 구성한다. 고분자 전해질(1) 내에는 흡수제 분말(11)이 포함되어 있으며, 양극(2)은 양극 집전체(22)와 음극(3)은 음극 집전체(33)와 전기적으로 연결되어 있다. 이렇게 구성된 어셈블리에 액체 전해질을 흡수시키는 활성화 단계를 거치면 전지로 동작할 수 있는 상태가 된다.

이하, 실시예에서는 본 발명에 따른 고분자 전해질의 제조 방법을 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예가 본 발명의 내용을 한정하는 것은 아니며, 본 발명의 기본 취지를 벗어나지 않는 범위내에서 변형이 가능하다. 예를 들어, 별도로 제작된 양극 및 음극과 함께 전지를 조립한 뒤에 액체 전해질을 흡수시키는 활성화 과정을 거쳐서 실전지를 제작하거나, 또한 실전지 상태에서 고분자 전해질의 특성과 이를 적용한 전지의 성능을 조사할 수도 있다. 단, 본 발명의 실시예에서는 고분자 전해질만의 특성을 살펴보기 위해서 실전지 제작 과정을 생략하였다.

실시예 1

20 mL 바이알(Vial)에 흡수제와 결합제 분말을 넣은 후 자석교반기에서 5분 정도 건식 혼합하였다. 여기에 NMP 4mL를 첨가하여 결합제가 완전히 녹을 때까지 계속 교반하였다. 흡수제 입자가 서로 뭉치는 것을 방지하기 위해 교반 도중 30분 동안 초음파 교반을 행하였다. 상기 방법으로 만들어진 혼합액을 유리판 위에 100 μ m 정도의 두께가 되도록 코팅한 후 상온에서 2 시간 정도 건조하고 진공건조기에서 6 시간 더 건조하였다. 이 때 진공건조기의 온도는 50 $^{\circ}$ C 정도로 조절하였다. 상기의 방법으로 제조된 고분자 막을 액체 전해질 용액에 10분 정도 담궈 액체 전해질이 완전히 흡수된 다음 전후의 무게 변화를 측정하고, 교류 임피던스법을 이용하여 전도도를 측정하였다.

흡수제와 결합제의 종류, 함량비에 따른 고분자 전해질의 특성과 전도도를 하기 표 1에 정리하였다. 고분자 막이 액체 전해질을 흡수하는 능력을 비교하기 위해서 다음과 같이 흡수도 (sorption capacity, \angle_{ab})를 정의하였다.

$$\angle_{ab} = [\text{흡수된 액체 전해질의 양 (mg)}] / [\text{고분자 막의 무게 (mg)}]$$

【표 1】

실 시 예	흡수제		결합제		액체 전해질	\angle_{ab}	이온 전도도 (mS/cm)	기계적 강 도
	종류	g	종류	g				
a	파라고나이트	0.13	PVdF	0.28	EC/PC 1M LiPF ₆	0.5	0.01	매우 우수
b	"	0.17	"	0.26	"	0.7	0.02	매우 우수
c	"	0.72	"	0.24	"	0.9	0.17	매우 우수
d	"	1.06	"	0.26	"	1.5	0.19	우수
e	"	1.51	"	0.25	"	2.2	0.39	우수
f	"	2.00	"	0.26	"	5.0	0.63	우수
g	"	1.98	"	0.25	EC/DMC 1M LiPF ₆	5.5	0.75	양호
h	제올라이트	1.37	"	0.60	"	4.7	0.68	우수
i	"	1.50	"	0.38	"	5.5	0.85	우수
j	"	1.65	"	0.29	"	5.8	0.91	양호
k	몬트모릴로 나이트	1.34	"	0.58	"	4.4	0.70	우수
l	"	1.50	"	0.38	"	5.8	0.82	우수
m	실리카	1.35	"	0.59	"	5.6	0.75	우수
n	폴리프로필렌	1.35	"	0.60	"	5.7	0.80	우수
o	목질분	1.35	"	0.60	"	5.5	0.79	우수
p	파라고나이트	2.00	P(VdF-HFP)	0.26	"	5.1	0.76	우수
q	"	1.95	PAN	0.25	"	5.0	0.74	우수
r	"	2.00	PU	0.26	"	5.3	0.72	우수
s	"	1.98	PVC	0.25	"	5.5	0.78	우수
t	"	2.00	P(VdF-HFP)	0.26	"	5.4	0.75	우수
u	제올라이트	2.00	P(VdF-HFP)	0.26	"	5.3	0.78	우수
v	"	1.95	PAN	0.25	"	5.1	0.74	양호
w	"	2.00	PU	0.26	"	5.2	0.72	우수
x	"	1.98	PVC	0.25	"	5.4	0.78	우수
y	"	2.00	P(VdF-HFP)	0.26	"	5.3	0.75	우수

실시예 2 (비교실시예)

고분자 막을 제조할 때 첨가되는 흡수제의 영향을 조사하기 위해 흡수제를 첨가하지 않았다는 것을 제외하고는 실시예 1-(f)의 방법과 동일하게 고분자 막을 제조하였다. 제조된 고분자 막은 투명하였고 기계적 강도도 우수하였다. 그러나 액체 전해질 용액에 고분자 막을 10시간 동안 상온에서 담겼으나 함침 전후 고분자 막의 무게는 측정오차 내에서 동일하였다. 또한 이렇게 제조된 고분자 전해질의 이온 전도도는 교류 임피던스법으로 측정할 수 없었다.

실시예 3

고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 측정하기 위해서 스테인레스스틸(#304)을 작동전극으로 리튬금속을 반대전극과 기준전극으로 사용하여 선형전위주사법(Linear sweep voltammetry)를 수행하였다. 전위 주사 범위는 개회로 전압에서 부터 5.4 V 까지 였으며, 전위 주사 속도는 10 mV/sec 였다. 실시예 1-(g), 1-(i) 및 1-(l)의 방법으로 제조한 고분자 전해질에 대한 선형전위주사법의 결과를 도 2에서 각각 A, B, C로서 나타내었다.

【발명의 효과】

본 발명의 고분자 전해질은 기계적 강도가 우수하여 박막의 필름형태로 성형이 가능하고, 액체 전해질에 상응하는 높은 이온 전도도를 가지며, 일반적인 젤 형태의 고분자 전해질과 달리 미량의 수분에 의해서도 분해되는 리튬염이 고분자 막을 제조하는 과정에서 도입되지 않기 때문에 특별한 제습 환경이 필요하지 않고, 흡수제가 전기화학적으로 안정하므로 넓은 전위창을 가지며, 전해질 제조 공정이 단순하

기 때문에 대량생산을 위한 자동화가 용이하다는 특징을 갖는다. 또한 양극이나 음극과의 접촉력이 뛰어나며 액체 전해질의 도입에 의한 부피변화가 적기 때문에 전해질과 전극 사이의 계면 저항을 최소화시킬 수 있으므로, 리튬 이차전지용 전해질로 사용하기에 적합하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

40 μ m 이하의 입자 크기를 가진 분말상의 흡수제, 고분자 결합제 및 이온전도성 액체 전해질을 포함하고 있으며, 상기 흡수제는 액체 전해질을 포함하고 있지 않은 건조 상태의 고분자 막의 총중량을 기준으로 30 내지 95 중량%으로 첨가되고, 상기 이온 전도성 액체 전해질은 액체 전해질을 포함한 전체 전해질 총중량에 대해 30 내지 90 중량%로 첨가되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고분자 전해질.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 흡수제는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스틸렌, 폴리우레탄, 펄프, 셀룰로오스, 코르크, 목질분 등의 다공성의 고분자 입자; 점토, 파라고나이트, 몬트모리로나이트, 운모 등의 필로실리케이트 구조를 갖는 광물 입자; 제올라이트, 다공성 실리카, 다공성 알루미나 등의 합성 산화물 입자; 산화물이나 고분자 재질로서 2 내지 30 nm의 기공 직경을 갖는 메조포러스 분자체; 및 기타 상용화된 흡수제로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고;

상기 고분자 결합제는, 폴리비닐리덴플로라이드, 비닐리덴플로라이드와 헥사프로로프로필렌의 공중합체, 비닐리덴플로라이드와 무수말레이산의 공중합체, 폴리비닐클로라이드, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리메타아크릴레이트, 셀룰로즈 트리아세테이트, 폴리우레탄, 폴리술폰, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이소부틸렌, 폴리부틸디엔, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리비닐포르말, 아크릴로니트릴부틸디엔 고무, 에틸렌프로필렌디엔 단

량체, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리디메틸실록산, 폴리카보네이트 및 실리콘 고분자로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이거나 이들의 공중합체이고;

상기 이온 전도성 액체 전해질은, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 감마-부틸로락톤, 1,3-디옥센, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 디메틸술폭시드, 술포란, N,N-디메틸포름아미드, 디글림, 트리글림 및 테트라글림으로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물로 이루어진 유기용매에, LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiSCN 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 리튬염을 0.5 내지 2M 농도로 용해시킨 것;

을 특징으로 하는 이차전지용 고분자 전해질.

【청구항 3】

흡수제와 고분자 결합제의 혼합물을 고분자 결합제의 용매에 용해시킨 후, 이를 막의 형태로 캐스팅한 뒤 건조하여, 10 내지 $200\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 고분자 막을 형성하고, 상기 건조한 상태의 고분자 막에 이온 전도성 액체 전해질을 흡수시키는 것을 특징으로 하는, 제 1항 또는 제 2항에 따른 이차전지용 고분자 전해질의 제조 방법.

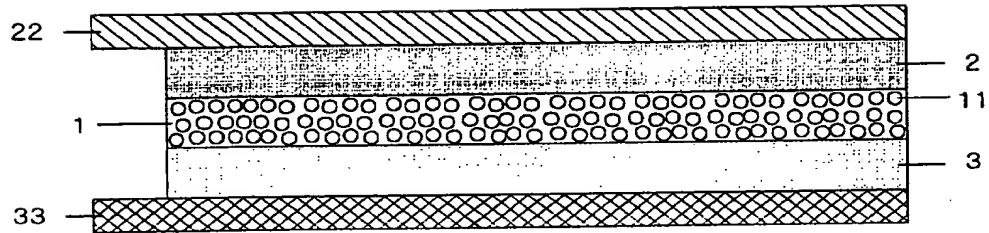
【청구항 4】

흡수제와 고분자 결합제의 혼합물을 고분자 결합제의 용매에 용해시킨 후, 이를 막의 형태로 캐스팅한 뒤 건조하여 10 내지 $200\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 고분자 막을 형성하

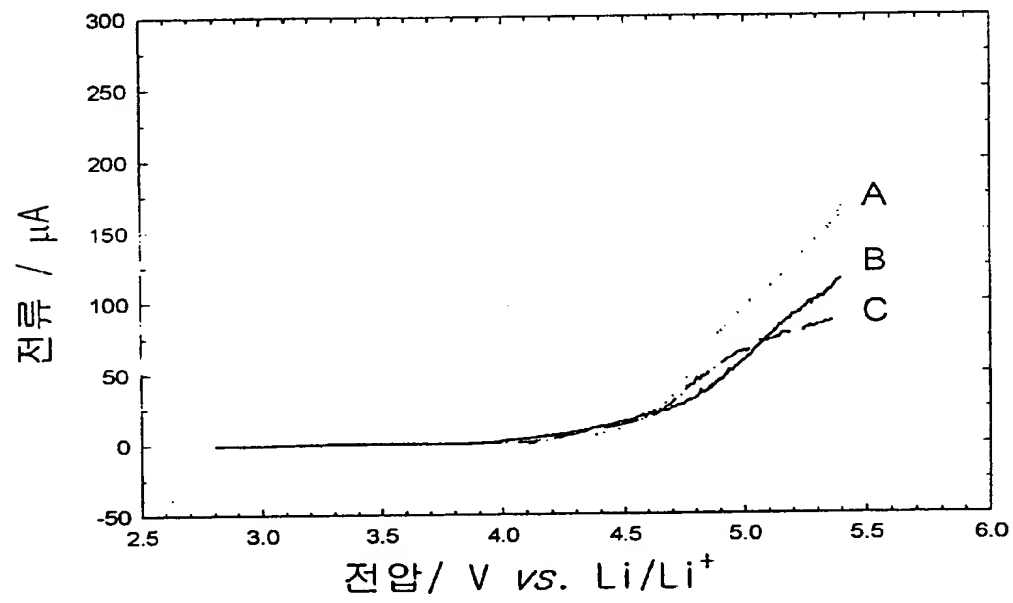
고, 이와는 별도로 제조된 양극 및 음극과 함께 전지의 형태로 조립한 후에 액체 전해질을 흡수시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】



특허출원서

【출원번호】 98-057031

【출원일자】 1998/12/22

【발명의 국문명칭】 흡수제를 포함한 미세 다공성 고분자 전해질 및 그의 제조방법

【발명의 영문명칭】 MICROPOROUS POLYMER ELECTROLYTES CONTAINING ABSORBENT AND METHODS FOR PREPARING THEM

【출원인】

【국문명칭】 주식회사 파인셀

【영문명칭】 FINECELL Co., Ltd.

【대표자】 이 병 길

【출원인구분】 국내상법상법인

【우편번호】 463-070

【주소】 경기도 성남시 분당구 야탑동 150 아파트형 공장 가동 407호

【국적】 KR

【출원인】

【국문성명】 장동훈

【영문성명】 JANG, Dong Hun

【주민등록번호】 680201-1459911

【출원인구분】 국내자연인

【우편번호】 132-033

【주소】 서울특별시 도봉구 쌍문동 388-33 한양아파트 8동 403호

【국적】 KR

【출원인】

【국문성명】 김사흠

【영문성명】 KIM, Sa Heum

【주민등록번호】 690304-1041516

【출원인구분】 국내자연인

【우편번호】 435-050

【주소】 경기도 군포시 금정동 880 한성목화아파트 138동 1202호

【국적】 KR

【출원인】

【국문성명】 김한준

【영문성명】 KIM, Han Jun

【주민등록번호】 720522-1042311

【출원인구분】 국내자연인

【우편번호】 122-012

【주소】 서울특별시 은평구 응암2동 231-25

【국적】 KR

【대리인】

【성명】 손창규

【대리인코드】 G094

【전화번호】 02-753-2151

【우편번호】 100-770

【주소】 서울특별시 중구 남대문로2가 118번지 해운센터빌딩 본관 17층

【대리인】

【성명】 백덕열

【대리인코드】 F165

【전화번호】 02-753-2151

【우편번호】 100-770

【주소】 서울특별시 중구 남대문로2가 118번지 해운센터빌딩 본관 17층

【대리인】

【성명】 이태희

【대리인코드】 H130

【전화번호】 02-753-2151

【우편번호】 100-770

【주소】 서울특별시 중구 남대문로2가 118번지 해운센터빌딩 본관 17층

【발명자】

【국문성명】 장동훈

【영문성명】 JANG, Dong Hun

【주민등록번호】 680201-1459911

【우편번호】 132-033

【주소】 서울특별시 도봉구 쌍문동 388-33 한양아파트 8동 403호

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 김사흠

【영문성명】 KIM, Sa Heum

【주민등록번호】 690304-1041516

【우편번호】 435-050

【주소】 경기도 군포시 금정동 880 한성목화아파트 138동 1202호

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 김한준

【영문성명】 KIM, Han Jun

【주민등록번호】 720522-1042311

【우편번호】 122-012

【주소】 서울특별시 은평구 응암2동 231-25

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 홍성민

【영문성명】 HONG, Sung Min

【주민등록번호】 750306-1347527

【우편번호】 133-100

【주소】 서울특별시 성동구 옥수동 옥수하이츠아파트 104-1101호

【국적】 KR

【지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인	손창규 (인)
대리인	백덕열 (인)
대리인	이태희 (인)

【심사청구】 특허법 제60조의 규정에 의하여 위와 같이 출원심사를 청구합니다.

대리인	손창규 (인)
대리인	백덕열 (인)
대리인	이태희 (인)

【수신처】 특허청장 귀하

【수수료】

【기본출원료】 20 면	29,000 원
【가산출원료】 6 면	6,000 원
【우선권주장료】 0 건	0 원
【심사청구료】 6 항	301,000 원
【합계】 336,000 원	

【첨부서류】 1. 요약서, 명세서(및 도면) 각 1통

2. 출원서 부분, 요약서, 명세서(및 도면)을 포함하는 F0부분 1통

3. 위임장 사본 4통

(동일자 제출 특허출원 제 98-()호 출원서 첨부본 원용)

【요약서】

【요약】

본 발명은 흡수제가 포함된 고분자 막의 다공도를 증가시켜 액체성분과 리튬염이 고분자 막과 흡수제에 원활히 흡입될 수 있게 하여 리튬이온에 대해 전도성을 갖는 고분자 전해질, 그러한 고분자 전해질의 제조 방법 및 그러한 고분자 전해질을 전해질로 사용하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 흡수제는 입자 크기가 $40\mu\text{m}$ 이하인 고분자나 무기물을 사용하고, 고분자 결합제는 액체 전해질에 대해 용해도가 작은 것을 사용하며, 고분자 막의 다공성 구조는 습식법 또는 건식법으로 도입한다. 본 발명의 고분자 전해질은 상온에서 약 1 내지 3×10^{-3} S/cm 정도의 이온 전도도를 가질 뿐만 아니라 수분에 의해 분해되는 액체 전해질을 전극과 함께 라미네이션 또는 프레스링 등으로 조립한 후 전지 포장 직전에 첨가하기 때문에, 고분자 막을 제조하는 과정에서 습도와 온도에 영향을 받지 않는다. 또한, 기계적 강도가 우수하며 리튬 금속에 대한 반응성이 적으므로, 리튬 이차전지의 전해질로 사용하기에 적합하다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

흡수제를 포함한 미세 다공성 고분자 전해질 및 그의 제조방법

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 고분자 전해질을 사용한 전지의 단면 모식도이고,

도 2는 본 발명의 고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 측정하기 위하여 선형전위 주사법에 따른 실험 결과를 도시한 도면이다

도면의 주요 부호에 대한 설명

- | | |
|------------|------------|
| 1: 고분자 전해질 | 11: 흡수제 분말 |
| 2: 양극 | 22: 양극 집전체 |
| 3: 음극 | 33: 음극 집전체 |

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 전지(electrolytic cell), 특히 이차전지에 사용하는 고분자 막(Polymer film)에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 상기 고분자 막에 액체성분과 리튬염(둘을 합쳐서 이하 "액체 전해질"이라 칭함)을 도입하면 이차전지의 충방전 과정에서 양극과 음극사이를 움직이는 이온의 이동경로를 제공할 수 있다.

전지는 양극과 음극 그리고 전해질이라는 세 가지 기본적인 구성요소를 가지고 있으며, 상기한 음극의 재료로는 리튬 금속이나 리튬 이온이 충전삽입

(intercalation)될 수 있는 화합물일 경우가 많고, 바람직하게는 탄소재료나 고분자 재료를 사용할 수 있다. 양극의 재료로는 리튬이온의 층간삽입이 가능한 재료가 대부분이며, 바람직하게는 리튬코발트산화물(Li_xCoO_2), 리튬니켈산화물(Li_xNiO_2), 리튬니켈코발트산화물 ($\text{Li}_x(\text{NiCo})\text{O}_2$), 스피넬형 리튬망간산화물($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$), 이산화망간(MnO_2) 등과 같은 산화물 또는 고분자 재료를 사용할 수 있다. 상기한 고분자 막에 액체 전해질을 도입하면 이온 전도성 매트릭스(matrix)를 구성할 수 있다.

고분자 전해질을 사용하는 전지는 액체 전해질을 사용하는 전지에 비해 누액의 위험이 적고 전기화학적 안정성이 뛰어나므로, 다양한 형태의 조립이 가능하며, 제조 공정의 자동화가 용이하다는 등의 장점을 가진다. 따라서 폴리옥시에틸렌(polyoxyethylene)과 같이 고분자가 금속이온과 전기적 상호작용이 가능한 극성 이종 원소를 포함하는 경우 금속이온 전도성을 가질 수 있다는 사실이 발견된 이래로 이온 전도성 고분자, 즉 고분자 전해질에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔다.

그러나, 폴리옥시에틸렌의 순수 고분자(pure polymer)만으로는 이온전도도가 상온에서 10^{-8} S/cm 정도로 매우 낮기 때문에, 전지에 적용 가능한 10^{-3} S/cm 수준의 전도도를 보이기 위해서는 100 °C 정도의 온도에 도달해야 한다는 문제점을 안고 있으므로, 고분자 전해질 연구의 주된 흐름은 전도도를 개선시키고자 하는 것이었다.

고분자 전해질에서의 이온의 전도는 고분자 사슬의 움직임이 필요로 한다는 사실이 밝혀짐에 따라, 이온의 전도도를 향상시키고자 하는 시도는 고분자 사슬의 유연성을 증가시키는 방향으로 진행되어 왔으며, 블론스키(Blonsky) 등은 포스파젠(phosphazene) 결합을 고분자의 주쇄에 도입하여 10^{-5} S/cm의 향상된 전도도를 갖는

전해질을 제작한 바 있으나(*J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6854 (1984)), 상기 전해질은 전도도와 기계적 강도면에서 미흡하였다.

이밖에도 고분자의 결정성을 낮추기 위하여 고분자의 구조를 변형시키거나 무기물질을 첨가하는 등 다양한 시도가 이루어져 왔지만, 고분자와 금속염만으로 이루어진 (액체 전해질을 포함하지 않는) 순수 고분자 전해질은 충분한 전도도를 보이지 못하고 있는 실정이다.

이에 반해, 미국특허 제 5,219,679 호의 젤 형태(gel-type)의 전해질은 고분자 골격 내에 액체 전해질이 함유되어 있는 것으로서, 기계적인 물성면에서 고분자의 특성을 보이면서도 액체 전해질에 가까운 전도도를 가져 전지로의 실용 가능성을 제시하고 있다. 즉, 액체 전해질을 첨가하는 활성화(Activation) 과정이 별도로 있는 것이 아니고, 고분자 전해질을 제조하는 과정에 이미 액체 전해질의 일정부분이 함유되어 있는 상태이다(고분자 용액과 액체 전해질의 혼합물을 캐스팅한다). 그러나, 상기 미국특허 제 5,219,679 호의 전해질은 리튬 금속에 대해 반응성이 있는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)과 같은 고분자를 포함하고 있어서, 전지의 저장 및 사용기간 동안 전해질과 리튬 전극 사이에 반응 생성물이 축적되고, 그 결과 계면 저항이 지속적으로 증가하게 된다는 문제점을 가지고 있다.

한편, 스크로사티(Scrosati) 등은 리튬 금속과의 반응성이 적은 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethylmethacrylate)를 사용하여 젤 형태의 고분자 전해질을 제조하였다(*Electrochim. Acta*, 140, 991 (1995)). 고분자 성분으로서 폴리메틸메타아크릴레이트를 사용하는 이 전해질은 리튬 표면과의 반응성이 적어서, 보관 중 전극

표면에서의 저항증가 현상이 미미하다는 장점을 가지나 기계적 강도면에서 취약성을 보여 필름을 형성할 정도의 강도를 얻기 위해서는 고분자의 함량을 증가시켜야 하고, 이 과정에서 전도도가 10^{-4} S/cm 혹은 그 이하로 떨어지게 된다는 문제점을 가지고 있다. 또한, 젤 형태의 전해질은 액체성분을 다량 함유하고 있어서 전해질의 표면에서 일어나는 액체성분의 기화를 피할 수 없으므로, 저장 기간동안 액체성분의 손실로 인한 조성의 변화 및 그에 따른 전도도의 감소가 우려될 뿐만 아니라, 액체 전해질에 포함된 리튬염이 공기중의 수분과 반응하여 분해되기 때문에 수분을 극도로 제거한 제습분위기가 필요하다는 단점이 있다.

미국특허 제 5,296,318호, 미국특허 제 5,418,091호 등에는 상기한 문제점들을 보완하고자 혼성(Hybrid) 고분자 전해질 시스템을 제공하고 있다. 혼성 고분자 전해질은 젤 타입 고분자 전해질이 갖는 장점(액체 전해질을 다량 함유하여 리튬이온의 전도가 액상을 통해 진행되므로 액체 전해질과 유사한 전도도를 갖는 것)을 그대로 살리면서 수분의 영향을 민감히 받는 액체 전해질을 전지의 포장 직전에 첨가함으로써 전해질 제조 공정에서 수분의 영향을 최소화 할 수 있었다. 그러나 고분자 막을 제조한 후에 액체 전해질을 첨가하기 때문에 고분자 막 내에는 액체 성분을 흡입할 수 있는 자리(site)나 액체 성분이 고분자 막 내로 침투할 수 있는 원동력(driving force)이 필요하다. 이를 위해 고분자 막을 제조하는 단계에서 가소제로 디부틸프탈레이트(dibutyl phthalate)를 첨가하고 전지 조립이 끝난 후 알코올 또는 에테르 같은 유기용매로 가소제를 추출하여 액체 성분이 흡입될 수 있는 자리를 만들었다. 그러나 디부틸프탈레이트를 추출하는 과정이 화학적인 방법을 이용하기

때문에, 재연성이 적고 전지 수율이 저하되며 대량생산을 위한 자동화가 어렵다는 치명적인 단점을 가지게 되었다.

상기한 단점을 보완하기 위하여, 본 발명자들은 흡수제를 포함하는 고분자 전해질을 발명하여 이를 특허출원한 바 있다. 상기 고분자 전해질의 고분자 막은 건조된 상태에서 흡수제와 고분자 결합제로 구성되어 있는데, 고분자 결합제는 다소 밀한(dense) 구조를 가지고 있기 때문에, 액체 전해질의 흡수도를 향상시켜 더욱 우수한 리튬 이온 전도도를 가지 위해서는, 고분자 막의 입체구조를 변화시킨 개량된 고분자 전해질이 요구되었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 액체 전해질을 흡수할 수 있는 흡수제(adsorbent)를 고분자 매트릭스내에 첨가하여 고분자 막을 합성하고, 액체 전해질은 전지 조립이 끝난 후 활성화(activation) 과정에 도입함에 있어서, 고분자 막의 기계적 강도는 그대로 유지하면서 고분자 매트릭스가 미세 다공성 구조(microporous structure)를 갖도록 유도하여, 액체 전해질의 흡수를 용이하게 함으로써 고분자 전해질의 리튬 이온 전도도를 향상시키고자 하는 것이다.

본 명세서에서 고분자 막이란 건조상태이고 액체 전해질을 포함하고 있지 않은 상태의 고분자 막을 의미하며, 고분자 전해질이란 상기 고분자 막에 액체 전해질을 포함시켜 이온 전도성을 갖도록 한 것을 의미한다.

상기 전지 조립의 과정은 고분자 막을 사이에 두고 별도로 제작된 양극 및 음극과 함께 라미네이션(Lamination), 프레스싱(Pressing) 등의 방법으로 접합시키는 것을

말한다. 상기한 방법으로 고분자 막을 제조하면, 액체 전해질을 전지 조립이후에 첨가하게 되므로 공정에서 제습조건의 제약을 최소화할 수 있다. 또한, 액체 전해질을 흡수할 수 있는 자리가 이미 고분자 막을 제조하는 단계에서 만들어지며 가소제 등의 추출 과정이 필요없기 때문에 공정을 단순화 할 수 있어 제조단가를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 자동화가 용이하고 수율을 높일 수 있는 장점이 있다. 뿐만 아니라, 상기한 방법으로 고분자 막을 제조하면, 고분자 매트릭스가 다공성 구조를 가지기 때문에 액체 전해질의 이동이 용이하므로 동일한 흡수제의 함량으로 고분자 전해질의 리튬 이온 전도도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

본 발명의 고분자 전해질은 흡수제를 함유하고 있고 다공성 구조로 되어 있는 고분자 막과 이온 전도성 액체 전해질을 포함한다.

상기 고분자 막은 바람직하게는, 상전환법(Phase inversion method)을 이용하여 제조할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 흡수제와 고분자 결합제의 혼합물을 고분자 결합제의 용매(solvent)에 용해시킨 후, 이를 막의 형태로 캐스팅한 뒤, 상기 용매를 고분자 결합제의 비용매(nonsolvent)로 교환하여 제조하는 습식법(wet process), 또는 흡수제와 고분자 결합제의 혼합물에 고분자 결합제를 녹이는 휘발성 용매와 고분자 결합제를 녹이지 않는 비휘발성 비용매, 기공 형성제(pore former), 적습제(wetting agent)를 혼합하여 막의 형태로 캐스팅한 뒤 완전 건조하여 제조하는 건식법을 이용할 수 있다.

이렇게 제조된 다공성 고분자 막에 이온전도성 액체 전해질을 흡수시키는 활성화

과정을 거쳐 이차전지용 고분자 전해질이 만들어질 수 있다.

따라서 본 발명의 고분자 전해질은, 액체 전해질을 흡수할 수 있는 흡수제를 고분자 막 내에 도입하고 고분자 막 매트릭스를 다공성 구조로 만든 다음 액체 전해질을 주입하여 만들 수 있다. 이렇게 제조된 고분자 전해질의 리튬 이온 전도도는 상온에서 1 내지 3×10^{-3} S/cm 정도가 된다.

액체를 흡수할 수 있는 흡수제는 여러 가지가 알려져 있는데, 그 중 대표적으로 물을 흡수하는 것과 오일(기름)을 흡수할 수 있는 것으로 나눌 수 있다. 물에 대한 흡수력이 뛰어난 것은 일회용 기저귀나 생리대 등에 주로 이용되며, 오일 흡수제는 주로 바다나 공장 등에 유출되는 석유를 제거하거나, 실험실 등에서 유기 용매를 제거하기 위해 사용된다. 상기 목적을 위한 흡수제는 다공성의 고분자나 무기물들이 주로 이용되고 있다. 상기 다공성 고분자는 측쇄에 벌키(bulky)한 관능기가 도입된 그물형 고분자나 제조공정의 변수를 조절하여 다공성이 도입된 폴리프로필렌(polypropylene) 또는 폴리에틸렌(polyethylene) 등이 있으며, 천연고분자인 펄프(pulp), 셀룰로오스(cellulose)와 코르크(cork) 등도 사용할 수 있다.

본 발명의 흡수제로서는 액체 전해질의 흡수성을 향상시키는 분말 형태의 어떠한 재료도 사용할 수 있으나, 바람직하게는 고분자 입자, 광물입자, 메조포러스 분자체(mesoporous molecular sieve), 상용화된 흡수제 입자가 사용될 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리에틸렌 입자, 폴리프로필렌 입자, 폴리스타이렌 입자, 폴리우레탄 입자, 펄프, 셀룰로오스 입자, 코르크 입자, 목질분 등의 합성/천연 고분자 입자; 및 점토(Clay), 파라고나이트(Paragonite), 몬트모리로나이트

(Montmorillonite), 운모(Mica) 등과 같이 펠로실리케이트(Phyllosilicates) 구조를 갖는 광물 입자; 및 제올라이트(Zeolite), 다공성 실리카(Silica), 다공성 알루미나(Alumina) 등의 합성 산화물 입자; 및 실리카 등의 산화물/고분자 재질로 2 내지 30 nm의 기공 직경을 갖는 MCM-41(Mobil 사)이나 MCM-48(Mobil 사) 등과 같은 메조포러스 분자체; 또는 Absorbent W Product(Absorption Corp.), Oclansorb(Hi Point Industries), PP Spillover spill control(Aldrich 사), Leak-Sorb spill absorbent(Aldrich 사) 등 상용화된 흡수제로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

흡수제의 첨가량은 액체 전해질을 포함하지 않는 건조상태 고분자 막의 중량을 기준으로 30 내지 95 중량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 90 중량%이다. 첨가량이 95 중량% 이상이면, 형성된 고분자 막의 기계적 강도가 저하되고, 30 중량% 이하이면, 액체 전해질을 흡수하는 능력이 저하되는 문제가 발생한다. 흡수제는 형성되는 고분자 막의 기계적 강도와 균일성을 저하시키지 않기 위해서 입자크기가 $40\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하며, 특히 $20\mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

고분자 결합제로는 보통의 고분자들을 거의 모두 사용할 수 있는데, 그 중 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride), 비닐리덴플로라이드와 헥사플로로프로필렌(hexafluoropropylene)의 공중합체, 비닐리덴플로라이드와 무수말레이산(maleic anhydride)의 공중합체, 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리메타아크릴레이트(polymethacrylate), 셀룰로즈 트리아세테이트(cellulose triacetate), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리술폰

(polysulfone), 폴리에테르(polyether), 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌과 같은 폴리오레핀(polyolefine), 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이소부틸렌(polyisobutylene), 폴리부틸디엔(polybutyldiene), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리아미드(polyimide), 폴리비닐포르말(polyvinyl formal), 아크릴로니트릴부틸디엔 고무(acrylonitrilebutyldiene rubber), 에틸렌프로필렌디엔 단량체(ethylene-propylene-diene-monomer), 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트(tetra(ethylene glycol) diacrylate), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리카보네이트 및 실리콘 고분자(polysilicone)로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물 또는 이들의 공중합체가 바람직하다.

고분자 전해질의 매트릭스로 사용되는 고분자 막을 다공성 구조로 제조함으로써, 액체 전해질의 이동이 용이해져 동일한 흡수제의 함량으로도 고분자 전해질의 리튬이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

바람직하게는, 고분자 막을 캐스팅한 후 건조 단계에서 고분자 매트릭스를 미세 다공화시키는 습식법이나 고분자 막을 캐스팅하기 전에 다공성이 도입될 수 있는 기공 형성제를 포함하는 건식법을 이용할 수 있다.

고분자 결합제의 용매로는 N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran), 아세토니트릴(acetonitrile), 시클로헥산온(cyclohexanone), 클로로포름(chloroform), 디클로로메탄(dichloromethane), 헥사

메틸포스포아마이드(hexamethylphosphoramide), 디메틸설폭시드(dimethylsulfoxide), 아세톤(acetone) 및 디옥센(dioxane)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 바람직하다.

고분자 결합제의 비용매는 물, 에탄올(ethanol), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 글리세롤(glycerol), 아세톤, 디클로로메탄, 에틸아세테이트(ethylacetate), 부탄올(butanol), 펜탄올(pentanol), 헥산올(hexanol) 및 에테르(ether)로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 바람직하다.

기공 형성제는 2-프로판올(2-propanol), 레소시놀(resorcinol), 트리플로로에탄올(trifluoroethanol), 시클로헥산올(cyclohexanol), 헥사플로로이소프로판올(hexafluoroisopropanol), 메탄올, 및 말레익산(maleic acid)과 헥사플로로아세톤(hexafluoroacetone)과의 반응으로 얻어진 헤미아세탈(hemiacetal)로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 바람직하다.

적심제는 비이온성 계면활성제가 바람직한데, 그러한 예로는 Triton X-100(Aldrich 사), Igepal DM-710(GAF Co.) 등이 있다.

흡수제를 포함하고 있는 다공성 고분자 막에 흡수시킬 액체 전해질은 유기용매에 리튬염을 용해시켜 제조한다. 본 명세서에서는 액체 전해질을 다공성 고분자 막에 흡수시키는 것을 활성화로 정의하고 있다.

유기용매는 전해질의 극성을 높여 이온의 해리도를 향상시키며, 이온 주변의 국부적인 점도를 낮춤으로써 이온의 전도를 용이하게 하기 위하여, 극성이 크고 리튬금속에 대한 반응성이 없는 것이 바람직하다. 유기용매의 예로는 에틸렌카보네이트

(ethylene carbonate), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate), 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate), 감마-부티로락톤(γ -butyrolactone), 디메틸설폭시드(dimethylsulfoxide), 1,3-디옥센(1,3-dioxane), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran), 2-메틸테트라히드로푸란(2-methyltetrahydrofuran), 술폰(sulforane), N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide), 디글림(diglyme), 트리글림(triglyme), 테트라글림(tetraglyme) 등이 있다. 특히, 유기용매는 고점도 용매와 저점도 용매로 구성되는 두 가지 이상의 혼합용액을 사용하는 것이 바람직하다.

리튬염은 격자에너지가 작아 해리도가 큰 것이 바람직하다. 리튬염의 예로는 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiSCN , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 등이 있으며, 이들의 선택적 혼합물도 사용될 수 있다. 리튬염의 농도는 0.5M 내지 2M이 바람직하다.

상기 액체 전해질은 액체 전해질을 포함한 전체 전해질 총량에 대해 30 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 85 중량%로 첨가된다.

이러한 본 발명의 고분자 전해질은 종래의 고분자 전해질에 비해 제조가 용이하고, 리튬이온의 전도가 액체상(liquid phase)을 통해 진행되기 때문에 이온 전도도가 높고, 활성화시키기 전까지는 수분이나 온도 등의 영향을 받지 않는다는 특징이 있다.

본 발명은 또한 이러한 고분자 전해질을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 고분자 전해질은, 흡수제와 고분자 결합제의 혼합, 혼합물의 용해, 캐스팅, 고분자 매트릭스의 다공화 및 건조, 활성화의 5 단계를 거쳐 제조되는 습식법; 또는, 흡수제와 고분자 결합제의 혼합, 첨가물(용매, 비용매, 기공 형성제, 적심제)의 첨가, 캐스팅 및 건조, 활성화의 4 단계를 거쳐 제조되는 건식법에 의해 제조된다. 그 내용을 상술하면 하기와 같다.

1. 습식법

먼저 입자 크기 $40\mu\text{m}$ 이하의 분말상의 흡수제와 고분자 결합제를 밀폐된 용기에서 건식혼합한다.

그러한 흡수제와 고분자 결합제의 혼합물을 고분자 결합제의 용매에 용해시킨다. 고분자 결합제의 용해를 원활히 하고 흡수제가 서로 뭉치는 것을 방지하기 위하여, 자석 교반기(magnetic stirrer)나 기계식 교반기(mechanical stirrer), 플레네토리 교반기(planetary mixer) 등을 이용하여 교반할 수도 있다. 이 과정에서 흡수제가 서로 뭉치는 것을 방지하고 혼합도중 기포가 생기는 것을 방지하기 위하여 초음파 교반기를 이용할 수도 있다.

고분자 결합제가 완전히 용해되고 흡수제와 균일하게 혼합된 후 편평한 판, 예를 들면, 유리판이나 테프론 판에 붓고 일정한 두께가 되도록 조절하여 막 형태로 캐스팅한다. 이때 막의 두께는 10 내지 $200\mu\text{m}$ 로 조절하는 것이 바람직하다. 필름의 두께가 $10\mu\text{m}$ 이하이면 기계적 강도가 떨어지며, $200\mu\text{m}$ 이상이면 이온 전도성이 감소하므로 바람직하지 못하다.

막 형태로 캐스팅한 후 고분자 매트릭스에 다공성을 도입하기 위하여, 캐스팅된 막

을 고분자 결합제의 비용매가 들어있는 비용매조(nonsolvent pool)에 담겨 고분자 결합제의 용매를 추출해 낸다. 비용매조에 담구는 시간은 용매와 비용매의 종류에 따라 1분 내지 1시간 정도가 바람직하다. 시간이 짧을 경우 충분한 다공성이 유도되지 못하며, 반대로 시간이 길 경우 생산성이 떨어지므로 바람직하지 못하다. 이때의 온도는 10 °C 내지 90 °C가 바람직하며 20 내지 80 °C가 더욱 바람직하다. 온도가 낮을 경우 충분한 다공성이 유도되지 못하며, 온도가 너무 높을 경우 고분자 막의 기계적 강도가 떨어지므로 바람직하지 못하다.

용매의 추출이 끝나고 생성된 필름을 완전히 건조한 후 액체 전해질을 도입한다.

2. 건식법

입자 크기 40 μ m 이하의 분말상의 흡수제와 고분자 결합제를 밀폐된 용기에서 건식 혼합한다. 그러한 흡수제와 고분자 결합제의 혼합물을 고분자 결합제의 용매에 용해시킨다. 고분자 결합제의 용해를 원활히 하고 흡수제가 서로 뭉치는 것을 방지하기 위하여, 자석 교반기나 기계식 교반기, 플레네토리 교반기 등을 이용하여 교반할 수도 있다. 이 과정에서 흡수제가 서로 뭉치는 것을 방지하고 혼합도중 기포가 생기는 것을 방지하기 위하여 초음파 교반기를 이용할 수도 있다.

고분자 결합제가 완전히 용해되고 흡수제와 균일하게 혼합된 후 고분자 결합제를 용해시키지 않는 용매, 즉 비용매를 고분자 결합제의 침전이 생기지 않는 범위내에서 첨가한다. 미세 다공성 구조를 원활히 생성하게 하기 위해 기공 형성제나 적심제 등을 첨가하는 것이 바람직하다. 이들 첨가물이 균일하게 혼합된 후 편평한 판, 예를 들면, 유리판이나 테프론 판에 붓고 일정한 두께가 되도록 조절하여 막

형태로 캐스팅한다. 이때 필름의 두께는 10 내지 200 μm 로 조절하는 것이 바람직하다. 필름의 두께가 10 μm 이하이면 기계적 강도가 떨어지며, 200 μm 이상이면 이온 전도성이 감소하므로 바람직하지 못하다.

막 형태로 캐스팅한 후 20 $^{\circ}\text{C}$ 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 고분자 막을 완전히 건조시킨 뒤 액체 전해질을 도입한다.

본 발명은 또한 상기 고분자 전해질을 전해질로 사용한 이차전지, 특히 리튬 이차전지에 관한 것이다.

액체 전해질을 도입하는 단계를 거치지 않은 상기 방법으로 제조한 건조한 고체 상태의 다공성 고분자 막을, 이와는 별도로 제조된 양극 및 음극과 함께 전지의 형태로 조립한 뒤에 액체 전해질을 흡수시키는 활성화 단계를 거쳐 이차전지를 제조한다. 사용하기에 충분한 이온전도성을 가지는 고분자 전해질이 되기 위해서는 액체 전해질을 흡수시키는 활성화 단계를 반드시 거쳐야 하는데, 활성화 단계를 거치면 전지로서 동작할 수 있는 상태가 된다. 활성화 단계를 거치지 않을 경우 상온 이온전도성이 매우 떨어지기 때문에 그 자체로서는 전해질로서 사용할 수 없다.

본 발명의 고분자 전해질을 사용한 이차전지의 단면 모식도를 도 1에 나타내었다. 상기의 과정으로부터 얻어진 고분자 전해질(1)을 가운데에 두고, 양극(2)과 음극(3)을 접합시켜서 전지를 구성한다. 고분자 전해질(1) 내에는 흡수제 분말(11)이 포함되어 있으며, 다공성 구조를 가지고 있으므로 액체 전해질을 더욱 용이하게 함유할 수 있는 상태가 된다. 양극(2)은 양극 집전체(22)와 음극(3)은 음극 집전체(33)와 전기적으로 연결되어 있다. 이렇게 구성된 어셈블리에 액체 전해질을 흡수

시키는 활성화 단계를 거치면 전지로 동작할 수 있는 상태가 된다.

이하, 실시예에서는 본 발명에 따른 고분자 전해질의 제조 방법을 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예가 본 발명의 내용을 한정하는 것은 아니며, 본 발명의 기본 취지를 벗어나지 않는 범위내에서 변형이 가능하다. 예를 들어, 별도로 제작된 양극 및 음극과 함께 전지를 조립한 뒤에 액체 전해질을 흡수시키는 활성화 과정을 거쳐서 실전지를 제작하거나, 또한 실전지 상태에서 고분자 전해질의 특성과 이를 적용한 전지의 성능을 조사할 수도 있다. 단 본 발명의 실시예에서는 고분자 전해질만의 특성을 살펴보기 위해서 실전지 제작 과정을 생략하였다.

실시예 1 (습식법)

20 mL 바이알(vial)에 흡수제와 PVdF 분말을 넣은 후 자석 교반기에서 5분 정도 건식 혼합하였다. 여기에 NMP 4mL를 첨가하여 결합제가 완전히 녹을 때까지 계속 교반하였다. 흡수제 입자가 서로 뭉치는 것을 방지하기 위해 교반 도중 30분 동안 초음파 교반을 행하였다. 상기 방법으로 만들어진 혼합액을 유리판 위에 100 μ m 정도의 두께가 되도록 코팅하였다. 코팅된 필름을 바로 비용매조에 10분 정도 담근 다음 필름을 꺼내 40℃에서 1시간 정도 건조하였다. 상기의 방법으로 제조된 고분자 막을 액체 전해질 용액에 10분 정도 담귀 액체 전해질이 완전히 흡수된 다음 전후의 무게 변화를 측정하고, 교류 임피던스법을 이용하여 전도도를 측정하였다.

흡수제와 결합제의 종류, 함량비에 따른 고분자 전해질의 특성과 전도도를 하기 표 1에 정리하였다. 고분자 막이 액체 전해질을 흡수하는 능력을 비교하기 위해서 다

음과 같이 흡수도(sorption capacity, Δ_{ab})를 정의하였다.

$$\Delta_{ab} = [\text{흡수된 액체 전해질의 양 (mg)}] / [\text{고분자 막의 무게 (mg)}]$$

【표 1】

실 시 예	흡수제		PVdF	비용매	액체 전해질	Δ_{ab}	이온전도도 (mS/cm)	기계적 강도
	종류	g	g					
a	파라고나이트	0.13	0.28	H ₂ O	EC/DMC 1M LiPF ₆	7.0	2.1	우수
b	"	0.17	0.26	"	"	6.8	2.2	우수
c	"	0.72	0.24	"	EC/PC 1M LiPF ₆	6.9	1.9	우수
d	"	1.06	0.26	"	"	7.5	1.8	우수
e	"	1.51	0.26	"	EC/DMC 1M LiPF ₆	8.0	2.4	우수
f	"	2.00	0.26	"	"	8.5	2.5	우수
g	"	1.98	0.25	에탄올	"	5.1	1.0	우수
h	제올라이트	1.37	0.60	H ₂ O	"	7.2	1.9	우수
i	"	1.50	0.38	"	"	8.2	2.0	우수
j	"	1.65	0.29	"	"	8.0	2.4	우수
k	몬트모릴로 나이트	1.34	0.58	"	"	8.0	2.8	우수
l	"	1.50	0.38	"	"	8.2	2.9	우수
m	다공성 실리 카	1.35	0.59	"	"	8.5	2.4	우수
n	폴리프로필렌	1.35	0.60	"	"	7.0	1.9	우수
o	목질분	1.35	0.60	"	"	7.4	2.0	우수

실시에 2 (습식법)

20 mL 바이알에 파라고나이트 분말과 결합제 분말을 넣은 후 자석 교반기에서 5분 정도 건식 혼합하였다. 여기에 NMP 4mL를 첨가하여 결합제가 완전히 녹을 때까지 계속 교반하였다. 흡수제 입자가 서로 뭉치는 것을 방지하기 위해 교반 도중 30분

동안 초음파 교반을 행하였다. 상기 방법으로 만들어진 혼합액을 유리판 위에 100 μm 정도의 두께가 되도록 코팅하였다. 코팅된 필름을 바로 수조에 10분 정도 담근 다음 필름을 꺼내 40℃에서 1시간 정도 건조하였다. 상기의 방법으로 제조된 고분자 막을 액체 전해질 용액에 10분 정도 담귀 액체 전해질이 완전히 흡수된 다음 전후의 무게 변화를 측정하고, 교류 임피던스법을 이용하여 전도도를 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

【표 2】

실 시 예	파라고나이트	결합제		액체 전해질	Δ_{ab}	이온전도도 (mS/cm)	기계적 강도
	g	종류	g				
p	1.98	PVdF	0.24	EC/DMC 1M LiPF ₆	8.1	2.4	우수
q	2.00	P(VdF-HFP)	0.26	"	8.0	2.6	우수
r	1.95	PAN	0.25	"	7.8	2.2	우수
s	2.00	PU	0.26	"	8.9	2.9	우수
t	1.98	PVC	0.25	"	7.4	2.0	우수
u	2.00	P(VdF-HFP)	0.26	"	8.5	2.5	우수

실시예 3 (건식법)

20 mL 바이알(vial)에 파라고나이트 1.17 g과 P(VdF-HFP) 0.5g을 넣은 후 자석 교반기에서 5분 정도 건식 혼합하였다. 여기에 아세톤 8g을 첨가하여 결합제가 완전히 녹을 때까지 계속 교반하였다. 흡수제 입자가 서로 뭉치는 것을 방지하기 위해 교반 도중 30분 동안 초음파 교반을 행하였다. 이 혼합액에 에틸렌글리콜 0.9g, Triton X-100 0.1g, 이소프로판올 1.8g을 첨가하여 이들이 균일하게 혼합될 때까지 10분 정도 초음파 교반을 하였다. 상기 방법으로 만들어진 혼합액을 유리판 위에

100 μm 정도의 두께가 되도록 코팅한 후 40℃에서 2시간 정도 건조한 뒤 50℃로 조절된 진공건조기에서 6시간 정도 더 건조하였다. 상기의 방법으로 제조된 고분자 막을 EC/DEC 1M LiPF_6 용액에 10분 정도 담귀 액체 전해질이 완전히 흡수된 다음 전후의 무게 변화를 측정하여 계산한 Δ_{ab} 값은 7.5 였으며, 교류 임피던스법을 이용하여 측정한 상온 이온 전도도는 $2.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 였다.

실시예 4 (비교실시예)

20 mL 바이알에 파라고나이트 2g과 PVdF 0.26g을 넣은 후 자석 교반기에서 5분 정도 건식 혼합하였다. 여기에 NMP 4mL를 첨가하여 결합제가 완전히 녹을 때까지 계속 교반하였다. 흡수제 입자가 서로 뭉치는 것을 방지하기 위해 교반 도중 30분 동안 초음파 교반을 행하였다. 상기 방법으로 만들어진 혼합액을 유리판 위에 100 μm 정도의 두께가 되도록 코팅한 후 상온에서 2시간 정도 건조하고 진공건조기에서 6시간 더 건조하였다. 이 때 진공건조기의 온도는 50℃정도로 조절하였다. 상기의 방법으로 제조된 고분자 막을 액체 전해질 용액에 10분 정도 담귀 액체 전해질이 완전히 흡수된 다음 전후의 무게 변화를 측정하고, 교류 임피던스법을 이용하여 전도도를 측정하였다. 리튬이온 전도도는 상온에서 $7.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 였다.

실시예 5

고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 측정하기 위해서 스테레스스틸(#304)을 작동 전극으로 리튬금속을 반대전극과 기준전극으로 사용하여 선형전위주사법(Linear sweep voltammetry)을 수행하였다. 전위 주사 범위는 개회로 전압에서부터 5.4 V 까지 였으며, 전위 주사 속도는 10 mV/sec 였다. 실시예 1-(f), 1-(j), 1-(l) 및

실시에 2-(s)의 방법으로 제조한 고분자 전해질의 선형전위주사법 분석 결과를 도 2에서 각각 A, B, C, D로 나타내었다.

【발명의 효과】

본 발명의 고분자 전해질은 기계적 강도가 우수하여 박막의 필름형태로 성형이 가능하고, 고분자 매트릭스에 도입된 다공성 구조와 흡수제가 액체 전해질을 원활히 함유하며 리튬 이온의 이동에 제약이 없기 때문에 액체 전해질에 상응하는 높은 이온 전도도를 가지며, 일반적인 젤 형태의 고분자 전해질과 달리 미량의 수분에 의해서도 분해되는 리튬염이 고분자 막을 제조하는 과정에서 도입되지 않기 때문에 특별한 제습 환경이 필요하지 않고, 흡수제가 전기화학적으로 안정하므로 넓은 전위창을 가지며, 전해질 제조 공정이 단순하기 때문에 대량생산을 위한 자동화가 용이하다는 특징을 갖는다. 또한 양극이나 음극과의 접착력이 뛰어나며 액체 전해질의 도입에 의한 부피변화가 적기 때문에 전해질과 전극 사이의 계면 저항을 최소화시킬 수 있으므로, 리튬 2차 전지용 전해질로 사용하기에 적합하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

흡수제를 함유하고 있고 다공성 구조로 되어 있는 고분자 막과 이온 전도성 액체 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고분자 전해질.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 고분자 막은, 액체 전해질을 포함하지 않는 건조상태에서 10 내지 200 μm 의 두께를 가지며;

흡수제와 고분자 결합제의 혼합물을 고분자 결합제의 용매에 용해시킨 후, 이를 막의 형태로 캐스팅한 뒤, 상기 용매를 고분자 결합제의 비용매로 교환하고 건조하여 제조하거나;

흡수제와 고분자 결합제의 혼합물을 고분자 결합제의 용매에 용해시킨 후, 고분자 결합제의 비용매, 기공 형성제 및 적심제를 첨가한 후, 이를 막의 형태로 캐스팅한 뒤 건조하여 제조하는 것;

을 특징으로 하는 이차전지용 고분자 전해질.

【청구항 3】

제 2항에 있어서, 상기 제조된 고분자 막에 이온전도성 액체 전해질을 흡수시키는 활성화 과정을 거쳐 제조하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고분자 전해질.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 흡수제는 40 μm 이하의 입경을 가지며; 액체 전해질을 포함하지 않는 건조 상태 고분자 막의 총중량을 기준으로 30 내지 95 중량%로 첨가되

며; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스틸렌, 폴리우레탄, 펄프, 셀룰로오스, 코르크, 목질분 등의 다공성의 고분자 입자; 점토, 파라고나이트, 몬트모리로나이트, 운모 등의 필로실리케이트 구조를 갖는 광물 입자; 제올라이트, 다공성 실리카, 다공성 알루미나 등의 합성 산화물 입자; 산화물이나 고분자 재질로서 2 내지 30 nm의 기공 직경을 갖는 메조포러스 분자체; 및 상용화된 흡수체들로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하며;

상기 이온 전도성 액체 전해질은, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 감마-부틸로락톤, 1,3-디옥센, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 디메틸술폭시드, 술포란, N,N-디메틸포름아미드, 디글림, 트리글림 및 테트라글림으로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물로 이루어진 유기용매에, LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiSCN 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 리튬염을 0.5 내지 2M 농도로 용해시켜 제조되며;

상기 이온 전도성 액체 전해질은 액체 전해질을 포함한 전체 전해질 총중량에 대해 30 내지 90 중량%로 포함되는 것;

을 특징으로 하는 이차전지용 고분자 전해질.

【청구항 5】

제 2항에 있어서, 상기 고분자 결합제가, 폴리비닐리덴플로라이드, 비닐리덴플로라이드와 헥사플로로프로필렌의 공중합체, 비닐리덴플로라이드와 무수말레익산의 공중합체, 폴리비닐클로라이드, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리메타아크릴레이트,

셀룰로즈 트리아세테이트, 폴리우레탄, 폴리술폰, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이소부틸렌, 폴리부틸디엔, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리비닐포르말, 아크릴로니트릴부틸디엔 고무, 에틸렌프로필렌디엔 단량체, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리디메틸실록산, 폴리카보네이트 및 실리콘 고분자로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이거나 이들의 공중합체인 것을 특징으로 하며;

상기 고분자 결합제의 용매가 N-메틸피롤리디논, 디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드, 테트라히드로푸란, 아세토니트릴, 시클로헥산온, 클로로포름, 디클로로메탄, 헥사메틸포스포아마이드, 디메틸술폰, 아세톤 및 디옥센으로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고;

상기 고분자 결합제의 비용매는 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 아세톤, 디클로로메탄, 에틸아세테이트, 부탄올, 펜탄올, 헥산올 및 에테르로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이며;

상기 기공 형성제는 2-프로판올, 레소시놀, 트리플로로에탄올, 시클로헥산올, 헥사플로로이소프로판올, 메탄올, 그리고 말레익산과 헥사플로로아세톤과의 반응으로 얻어진 헤미아세탈로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이며;

상기 적심제는 비이온성 계면활성제인 것;

을 특징으로 하는 이차전지용 고분자 전해질.

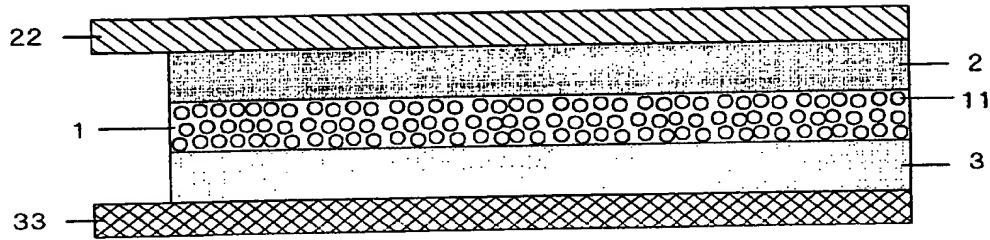
【청구항 6】

흡수제와 고분자 결합제의 혼합물을 고분자 결합제의 용매에 용해시킨 후, 이를 막

의 형태로 캐스팅한 뒤, 상기 용매를 고분자 결합제의 비용매로 교환한 후, 이를 건조하여 흡수제를 함유하고 있는 다공성 고분자 막을 형성하고, 이와는 별도로 제작된 양극 및 음극과 함께 전지의 형태로 조립한 후에 액체 전해질을 흡수시켜 제조한 리튬 이차전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】

